

COLORED GLASS ABSORBING ULTRAVIOLET AND INFRARED RAYS

Publication number: JP10297934

Publication date: 1998-11-10

Inventor: MORIMOTO SHIGEKI; TAKAYAMA AYUMI

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD

Classification:

- international: **C03C3/087; C03C4/02; C03C4/08; C03C3/076; C03C4/00;** (IPC1-7): C03C3/087; C03C4/02; C03C4/08

- european: C03C3/087; C03C4/02; C03C4/08B; C03C4/08D

Application number: JP19970112071 19970430

Priority number(s): JP19970112071 19970430

Report a data error here

Abstract of JP10297934

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colored glass composition absorbing ultraviolet and infrared rays enabling mutual exchange of a clear glass and the colored glass absorbing the ultraviolet and infrared rays to be rapidly carried out and capable of forming a high quality glass without largely changing the conditions for operating the furnace and making a board by using a clear soda ash glass composition as a base, regulating the total of coloring components so as to be within a specific range and allowing the composition to have various properties resembling to that of the clear glass.

SOLUTION: This colored glass absorbing ultraviolet and infrared rays is obtained by using a base composition comprising 71.1-71.5 wt.% SiO₂, 1.6-1.9 wt.% Al₂O₃, 3.2-3.5 wt.% MgO, 6.9-7.2 wt.% CaO, 12.8-13.3 wt.% Na₂O, 0.6-0.9 wt.% K₂O and 0.05-0.2 wt.% SO₃, and formulating Fe₂O₃ (whole iron), and CeO₂ and/or TiO₂ as coloring components and regulating the total of the coloring components so as to be 2.0-3.0 wt.%. The glass preferably has 2.50-2.52 specific gravity, 1440±10 deg.C temperature at log η (poise)=2, and 515±10 deg.C temperature at the strain point.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-297934

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 3 C 3/087

C 0 3 C 3/087

4/02

4/02

4/08

4/08

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-112071

(22) 出願日

平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 森本 繁樹

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子

株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 高山 亜弓

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子

株式会社硝子研究所内

(74) 代理人 弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 紫外線赤外線吸収着色ガラス

(57) 【要約】

【課題】 紫外線赤外線吸収着色ガラスにおいて、操
窯、製板条件を大幅に換えることなくクリアーガラス—
紫外線赤外線吸収着色ガラスの相互の切り替えが速やか
に行え、切り替え後も安定して高品質のガラスを得るこ
と。

【解決手段】 SiO₂ 71.1 ~ 71.5wt%、Al₂O₃ 1.6 ~ 1.
9wt %、MgO 3.2 ~ 3.5wt%、CaO 6.9 ~ 7.2 wt%、Na₂
O 12.8 ~ 13.3wt%、K₂O 0.6 ~ 0.9 wt%、SO₃O.05~0.
2 wt%からなり、着色成分として、少なくともFe₂O₃(全
鉄)と、CeO₂および/またはTiO₂とを含み、着色成分の
和が 2.0~3.0 wt%である紫外線赤外線吸収着色ガラ
ス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 SiO_2 71.1 ~ 71.5wt%、 Al_2O_3 1.6 ~ 1.9 wt%、 MgO 3.2 ~ 3.5 wt%、 CaO 6.9 ~ 7.2 wt%、 Na_2O 12.8 ~ 13.3wt%、 K_2O 0.6 ~ 0.9 wt%、 SO_3 0.05 ~ 0.2 wt% からなり、着色成分として、少なくとも Fe_2O_3 (全鉄) と、 CeO_2 および／または TiO_2 とを含み、着色成分の和が 2.0 ~ 3.0 wt% であることを特徴とする紫外線赤外線吸収着色ガラス。

【請求項 2】 ガラスの比重が 2.50 ~ 2.52 であることを特徴とする請求項 1 記載の紫外線赤外線吸収着色ガラス。

【請求項 3】 ガラス粘度—温度関係において、 $\text{Log } \eta$ (ポイズ) = 2 における温度が $1440 \pm 10^\circ\text{C}$ 、歪点における温度が $515 \pm 10^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の紫外線赤外線吸収着色ガラス。

【請求項 4】 4mm 厚において、A 光源によるところの紫外線透過率が 10% 以下、可視光線透過率が 65% 以上、日射透過率が 45% 以下であることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の紫外線赤外線吸収着色ガラス。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、可視光線を適度に透過し、かつ赤外線、紫外線を吸収して、冷暖房負荷の低減、省エネルギーに寄与し、また有機質物の劣化、退色を抑え、プライバシー性を確保する等居住性に優れ、建築用、自動車等の車両用、あるいは航空機、船舶等輸送機用などの窓ガラスとして有用な、紫外線赤外線吸収着色ガラスに関する。

【0002】

【従来技術とその解決すべき課題】 従来クリアーなソーダ石灰系ガラス成分組成をベースとし、 TiO_2 および／または CeO_2 を付加導入して紫外線を吸収し、また Fe_2O_3 を付加導入して赤外線を吸収し、更に CoO 、或いは更に MnO 、 Cr_2O_3 等を適宜加えて色調調整した緑色系ガラス等の着色ガラスを得ることが提唱され、また市場に供されている。

【0003】 しかし、これらの着色成分を 2 ~ 3 wt% にも及んで付加導入すると、クリアーガラス～紫外線赤外線吸収着色ガラス、または紫外線赤外線吸収着色ガラス～クリアーガラスに生産を切り替えるときに、相互に操窯、製板条件が替わり、速やかな切り替えを困難とし、その間の生産ロスも多大であり、また、素地むら等の不均質や変色を誘起し、安定して高品質のガラスを得難いという不具合があった。

【0004】 本発明は、前記不具合に鑑みて検討の末達成したもので、操窯、製板条件を大幅に換えることなくクリアーガラス～紫外線赤外線吸収着色ガラスの相互の切り替えが速やかに行え、切り替え後も安定して高品質のガラスを得ることのできる紫外線赤外線吸収着色ガラス組成を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 SiO_2 71.1 ~ 71.5wt%、 Al_2O_3 1.6 ~ 1.9 wt%、 MgO 3.2 ~ 3.5 wt%、 CaO 6.9 ~ 7.2 wt%、 Na_2O 12.8 ~ 13.3wt%、 K_2O 0.6 ~ 0.9 wt%、 SO_3 0.05 ~ 0.2 wt% からなり、着色成分として、少なくとも Fe_2O_3 (全鉄) と、 CeO_2 および／または TiO_2 とを含み、着色成分の和が 2.0 ~ 3.0 wt% である紫外線赤外線吸収着色ガラスを提供するものである。

【0006】 さらに本発明は、前記紫外線赤外線吸収着色ガラスの比重が 2.50 ~ 2.52 であること、

【0007】 また、前記紫外線赤外線吸収着色ガラスが、ガラス粘度—温度関係において、 $\text{Log } \eta$ (ポイズ) = 2 における温度が $1440 \pm 10^\circ\text{C}$ 、歪点における温度が $515 \pm 10^\circ\text{C}$ であること、

【0008】 加えて前記紫外線赤外線吸収着色ガラスが、4mm 厚において、A 光源によるところの紫外線透過率が 10% 以下、可視光線透過率が 65% 以上、日射透過率が 45% 以下であることを、から構成される。

【0009】

【発明の実施の形態】 表 1 において、参考例としてのクリアーガラスの代表的組成の例、比較例として従来のグリーン系着色ガラスの組成の例、本発明にかかる実施例 1 ~ 3 のガラス組成を示す。表 2 には、それら各ガラスの光学特性、熱的性質、その他物理的・化学的性質を示す。以下表を参照し、本発明を説明する。

【0010】 本発明の成分系において、 SiO_2 は従来クリアーガラスが 71.7 ~ 72wt% 程度であるのに対し、71.1 ~ 71.5wt% の範囲と、変化幅をなるべく抑える。 SiO_2 はガラスの骨格を形成する枢要成分であり、これを著しく増減すると各種物性も相当量変化し、操窯、製板条件も相応に変化させなければならない。 SiO_2 が 71.1wt% 未満であるとガラス粘度を低下させ、熱膨張係数を増大させ、密度を増大させ、製品ガラスの耐水耐候性を低下させる傾向にある。他方 71.5wt% を越えると、上記逆の傾向があるとともに、原料溶融を困難とし、シリカ系結晶の失透が生じ易い。従来のクリアーガラスの操窯、製板条件に近づけるためには前記範囲内が必要である。

【0011】 なお、 SiO_2 の減少分は、同様な四価成分である CeO_2 、 TiO_2 および Fe_2O_3 の一部と置換されるかたちとなる。 Al_2O_3 は、従来クリアーガラスにおいては 2wt% 程度あるべきものが、1.6 ~ 1.9 wt% の範囲に抑えるもので、その分導入着色成分である Fe_2O_3 をはじめ、 CeO_2 、 TiO_2 の一部と置換させる。 Al_2O_3 が 1.6 wt% 未満であると、ガラスの液相温度を上昇させ、製品ガラスの耐水耐候性を低下させる傾向にある。他方 1.9 wt% を越えると、アルミナを含む結晶の失透が生じ易く、ガラス中に不均質な脈理を発生し易い。従来のクリアーガラスの操窯、製板条件に近づけるためには前記範囲内が必要である。

【0012】MgO は、従来クリアーガラスにおいては、3.7～4wt%以上程度あるべきものが、3.2～3.5 wt%の範囲に、CaO は、従来クリアーガラスにおいては、8 wt%程度ないしそれ以上あるべきものが、6.9～7.2 wt%の範囲に、元のクリアーガラスにおける含有量に対し、夫々同様な割合で減少させるもので、その分導入着色成分であるCeO₂、TiO₂や、MgO、CaO 同様の二価成分酸化物であるFeO の一部と置換させる。MgO、CaO が前記範囲未満であるとガラスの液相温度を上昇させ、高温粘度が増大する傾向にある。他方MgO、CaO が前記範囲を越えると、ガラスにシリカカルシア（マグネシア）系結晶の失透が生じ易く、製品ガラスの耐水耐候性も低下させ、また比重も増大する傾向にある。従来クリアーガラスの操窯、製板条件に近づけるためには前記範囲内が必要である。

【0013】なお、CeO₂、TiO₂やFeO は、CaO、MgO の二価成分酸化物と類似して、ガラスの高温粘性を低下させ、また比重を増大させる物性を有するので、それら二価成分酸化物と置換して導入するうえで好都合である。

【0014】ガラスを溶解させるアルカリ成分であるNa₂Oは12.8～13.3wt%、K₂Oは0.6～0.9 wt%とするもので、これは従来クリアーガラスと同程度の導入量を維持するもので、上記下限未満であると、ガラスの溶解性が劣る傾向にある。他方上記上限を越えると、ガラス製品の耐水耐候性が劣化する。

【0015】芒硝は、清澄剤として不可欠であり、シリカ100重量部に対し0.5～0.8重量部の導入が必要であり、従ってガラス中に0.05～0.2 wt%残留する。なお、芒硝とともに清澄剤としてカーボンを用い、適度の鉄イオン比率（Fe²⁺/Fe³⁺）を維持することも紫外線赤外線吸収着色ガラス製造上の常套手段である。

【0016】紫外線赤外線吸収着色ガラスの着色成分として、少なくとも、赤外域を吸収するFe₂O₃（全鉄）と、紫外域を吸収するCeO₂および／またはTiO₂とを含むもので、これら着色成分の和を2.0～3.0 wt%の範囲とする。前記作用効果を発揮するうえで、上記のうちFe₂O₃（全鉄）は0.5 wt%以上、CeO₂および／またはTiO₂を1.5wt%以上が必要となる。CeO₂およびTiO₂においては、鉄イオン比率を変動させ易いが紫外域をシャープに遮断できるCeO₂を主とし、紫外域から可視光線低波長域に亘り吸収があるが、前記還元率への影響のないTiO₂を副次的に用いるのが好ましい。

【0017】なお、色調調整するうえで、適宜上記成分を増加させる。あるいは更に適宜MnO、CoO、Cr₂O₃等を数ppm～数百ppm導入することができる。但し、着色成分が合せて3.0 wt%を越えると、製品の可視光線透過率が低減する。またクリアーガラスの操窯、製板に近い操業条件が得られ難くなるので避けなければならない。

【0018】前記各成分組成を調和させて、ガラスの比重を2.50～2.52と、クリアーガラスの比重2.49に近似さ

せることにより、特にクリアーガラス～紫外線赤外線吸収着色ガラスへの切り替えに際して、高比重である紫外線赤外線吸収着色ガラス溶融物が、窯炉の底部に偏重して、スムーズな切り替えを困難とする等の不具合を解消できる。

【0019】更に前記成分組成のバランスを勘案すれば、ガラス粘度－温度関係において、Log η （ポイズ）＝2における温度（溶融温度とも称する。ガラス原料を溶融し粗泡を脱泡するうえでの基準とする温度）を1440±10℃以内、歪点における温度（Log η ＝14.5（ポイズ）の温度、徐冷下限点とも称する。徐冷設計するうえで指標となる温度）を550±10℃以内とすることにより、クリアーガラスのそれに近似させることができ、操窯、製板に際する大幅な製造条件の変動を必要としない。

【0020】加えて、例えばLog η ＝4における温度（作業温度とも称する。成形するうえで指標とする温度）を1040±10℃以内とする等、上記2点に加え少なくとも1点をクリアーガラスのそれに近似させれば、公知のFulcherの粘度－温度関係式（Log η ＝A+B/(T-T₀)）：A、B、Tは定数、T₀は測定温度）により、全粘度範囲において、クリアーガラスの粘度－温度に近似させることができ、操窯、製板を含め全域においてクリアーガラスの粘度に近似させることができる。

【0021】なお、4mm厚換算において、A光源によるところの紫外線透過率が10%以下、可視光線透過率が65%以上、日射透過率45%以下と、従来の紫外線赤外線吸収着色ガラスと遜色なく、同様な着色ガラスとすることができる。更にD₆₅光源において主波長を500～540nmとすれば、好適な緑色系着色ガラスを得ることができる。

【0022】本出願人は先に出願した特願平8-12781号において、wt%で、SiO₂ 67～75、Al₂O₃ 0.05～3.0、CaO 7.0～11.0、MgO 2.0～4.2、Na₂O 12.0～16.0、K₂O 0.5～3.0、SO₃ 0.05～0.30をクリアー成分とし、Fe₂O₃ 0.40～0.90、CeO₂ 1.0～2.5、TiO₂ 0.1～1.0、MnO 0.001～0.040、CoO 0.0001～0.0009、Cr₂O₃ 0.0001～0.0010、SnO₂ 0～1を着色成分、色調調整成分として含有する紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを提唱し、Fe₂O₃、CeO₂、TiO₂の着色成分に、さらにMnO、CoO、Cr₂O₃、SnO₂の着色成分、色調調整成分を加えることによって、きわめて良好な緑色系色調のガラスが得られることを述べたが、前記各クリアー成分組成を本発明の各クリアー成分組成の範囲とし、また、前記着色成分、色調調整成分の合計を本発明の着色成分の範囲とすれば、好適な紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを得ることができる。

【0023】本発明によれば、板厚1mm前後の薄板ガラスから10mmを越える厚板ガラスにおいて、平板または曲げ板として、生板から、半強化したもの、強化したもの等も容易に製造でき、単板ガラス、積層ガラスあるいは

複層ガラス等として、建築用窓材、輸送機用窓材、ことに車両用窓ガラスとして好適に用いることができる。

【0024】

【実施例】以下本発明の実施例について比較例と対比して説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1

ガラス原料として珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、ベンガラ、酸化チタン、炭酸セリウム、カーボンに、着色成分濃縮フリットを適宜採用した。これらを所望割合に調合し、該調合原料をルツボに入れ、実窯（例えば投入口近傍横側壁部）温度と同等にある約1450℃前後に保持した電気炉中で約3～4時間程度熔融しガラス化し、さらに均質化および清澄のため、1420～1430℃で約1.5～2時間程度保持した後、型に流し出しガラスブロックとし、板状に切り出して研削研磨し、または棒状、細線状に再加工して各測定試料とした。

【0026】これら試料について、ガラス成分組成（重量%）についてはJIS R-3101に基づく分析法で行い、光学特性（4mm厚みにおける）としての可視光線（波長380～780nm）透過率（%：於A光源）、紫外線（波長297.5～377.5nm）透過率（%：於A光源）、および日射（波長340～1800nm）透過率（%：於A光源）、主波長（nm：於D65光源）、刺激純度（%：於D65光源）については、JIS Z-8722、JIS R-3106、ISO/DIS-9050に基づき、340型自記分光光度計（日立製作所（株）製）により測定し算定して求め、粘度－温度（℃）関係については高温域においては球引き上げ法、低温域においてはペンディングアーム法により粘度曲線を測定して10²および10¹²ポイズの温度を求めるとともに、リリー法によって歪点、リトルトン法によって軟化点を測定した。

【0027】また、熱膨張計により線膨張係数およびガラス転移温度を、アルキメデス法により密度を、JIS R 3502に基づき、耐水性を求めた。その結果、表1および2に示す分析値、測定値を得た。

【0028】実施例2

前記実施例1と同様なガラス原料、フリットを用い、所

〔表1〕 ガラス組成 (wt%)

	参考例 クリアー	比較例 着色	実施例 1	実施例 2	実施例 3
SiO ₂	71.7	69.9	71.3	71.2	71.2
Al ₂ O ₃	2.0	2.01	1.72	1.72	1.90
MgO	3.7	3.53	3.31	3.37	3.38
CaO	8.2	7.89	7.03	7.04	7.01
Na ₂ O	13.1	12.9	13.1	13.2	12.9
K ₂ O	0.7	0.85	0.84	0.84	0.69
SO ₃	0.2	0.07	0.07	0.11	0.09
全Fe ₂ O ₃	0.1	0.610	0.611	0.749	0.631
FeO	---	0.226	0.198	0.179	0.143
CeO ₂	---	1.83	1.61	1.40	1.71

望成分組成に秤量調合し、熔融操作をし、得たガラスを同様に測定試料に供した。

【0029】これを前記実施例1と同様に分析、測定、評価し、表1および2に示す分析値、測定値を得た。

実施例3

前記実施例1と同様なガラス原料、フリットを用い、所望成分組成に秤量調合し、熔融操作をし、得たガラスを同様に測定試料に供した。

【0030】これを前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、表1および2に示す分析値、測定値を得た。

比較例

既存の紫外線赤外線吸収着色ガラスについて、前記実施例1と同様に分析、測定、評価した結果、表1および2に示す分析値、測定値を得た。

【0031】参考例

既存の代表的なフロート法ソーダ石灰系ガラスについて、前記実施例1と同様に分析、測定、評価（光学特性においては5mm厚における）した結果、表1および2に示す分析値、測定値を得た。

【0032】結果

次表1、2に示すとおり、本実施例は諸物性（熱的性質、物理的性質、化学的性質）において、参考例のクリアーガラスと近似しており、一方光学特性において、比較例の紫外線赤外線吸収着色ガラスに類似する性能を有し、これは操窯、製板条件を大幅に換えることなくクリアーガラスー紫外線赤外線吸収着色ガラスの相互の切り替えが速やかに行え、切り替え後も安定して高品質のガラスを得ることができることを如実に示すものである。

他方、比較例における従来の紫外線赤外線吸収着色ガラスは、成分組成範囲において本実施例とは相違し、その結果高温粘性、密度その他においてクリアーガラスとは差異を有するので、クリアーガラスー紫外線赤外線吸収着色ガラスの相互の切り替えをスムーズに行えず、またクリアーガラスに対し操窯、製板条件を相当量変更せざるを得ないことをあらわすものである。

【0033】

TiO ₂	---	0.39	0.39	0.19	0.41
CoO (ppm)	---	---	0.0	0.0	0.3
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	---	0.7	0.56	0.36	0.34
カーボン 導入量	---	0.06**	0.17*	0.16*	0.17*
芒硝導入量***	---	---	0.5	0.5	0.5

注 *対ガラス導入量 (wt%)、**ガラス中含有量 (wt%)

***対シリカ (SiO₂) 比 (wt%)

【0034】

〔表2〕 光学特性、その他物理的・化学的性質

	参考例*	比較例**	実施例**	実施例**	実施例**
	クリアー	UMFL	1	2	3
光学特性					
紫外線透過率	56	7.4	7.9	8.4	8.1
可視光線透過率	90	71.2	74.7	74.5	69.0
日射透過率	83	41.5	44.4	46.2	34.2
主波長	513	510.7	515.6	524.6	500.1
刺激純度	0.3	2.9	2.6	2.6	5.5
色調	無色	グリーン系	グリーン系	グリーン系	グリーン系
熱的性質					
熱膨張係数	86	85.9	84.3	85.3	84.3
転移温度 (T _g °C)	555	558	553	552	556
軟化点 (T _{soft} °C)	735	745	741	737	747
徐冷点 (T _{ann} °C)	555	559	557	555	563
歪点 (T _{str} °C)	515	519	519	512	520
粘度-温度					
Log η = 2	1440	1421	1440	1430	1437
4	1040	1033	1034	1030	1042
5	920	920	919	912	928
7	770	769	766	760	775
9	670	672	669	664	677
その他物理的・化学的性質					
密度 (D g/cc)	2.49	2.539	2.518	2.516	2.517
耐水性 (mgNa ₂ O/Dg)	0.48	0.34	0.42	0.44	0.39

注 *5 mm厚 **4 mm厚

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、諸物性（熱的性質、物理的性質、化学的性質）において、クリアーガラスと近似しており、一方光学特性において、従来の紫外線赤外線吸収着色ガラスに類似する性能を有し、操窯、製板条

件を大幅に換えることなくクリアーガラスー紫外線赤外線吸収着色ガラスの相互の切り替えが速やかに行え、切り替え後も安定して高品質の紫外線赤外線吸収着色ガラスを得ることができるという効果を奏する。